

Töltésátviteli folyamatok termodinamikai és kinetikai paramétereinek meghatározása. Kronoamperometria

Elméleti alap: A.J. Bard, L.R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*, JOHN WILEY & SONS, INC., 2001; Novák Mihály, Szűcs Árpád, *Elektrokémia*, 12–13. fejezetek. Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Az elektrokémiai kinetika kísérleti tanulmányozása egyszerű rendszereken.

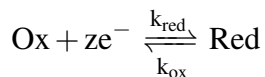
1. Bevezetés

1.1. Elektrokémiai alapfogalmak

Egy elektronvezető–ionvezető fázishatáron (elektródon) a legegyszerűbb esetben is töltés szeparáció történhet, elektron, ill. ion felhalmozódás alakulhat ki a két fázis határán (1. ábra). Ekkor a fázishatár úgy viselkedik, mint egy kondenzátor, és a kapacitásával (C) jellemezhető. Ha az ionvezető fázisban van olyan anyag, amely elektron leadására vagy felvételére képes adott fázishatár potenciál különbség esetén, akkor lehetséges a töltések átjutása is, töltésátviteli, ún. Faraday-folyamat játszódhat le (2. ábra). A töltésátviteli folyamat több részlépésre osztható, kinetikailag (általában) összetett. Szükséges a reagáló anyag felületre jutása (anyagtranszport: konvekció, migráció vagy diffúzió), lehetséges köztes kémiai átalakulás (pl. protonálódás, deprotonálódás, ligandumcsere, bármely más kémiai reakció), a felületre történő megkötődés (adszorpció), illetve a töltésátviteli reakció után mindezek fordítva.

Ahogy az összetett heterogén kinetikai folyamatoknál érvényes, a Faraday-folyamat sebességét is a leglassabb lépés fogja meghatározni. A legegyszerűbb esetben is ez a töltésátvitel és az anyagtranszport versenyét jelenti. A töltésátvitel elektromos töltések áramlását, azaz áramot jelent, de ez nem lehet nagyobb, mint az anyagtranszport által biztosított fluxus, a kettő szoros kapcsolatban van egymással.

Egy egyszerű (elemi) redoxi folyamat, pl. egy



átalakulás esetén az egyensúlyi elektródpotenciált leíró Nernst-egyenlet

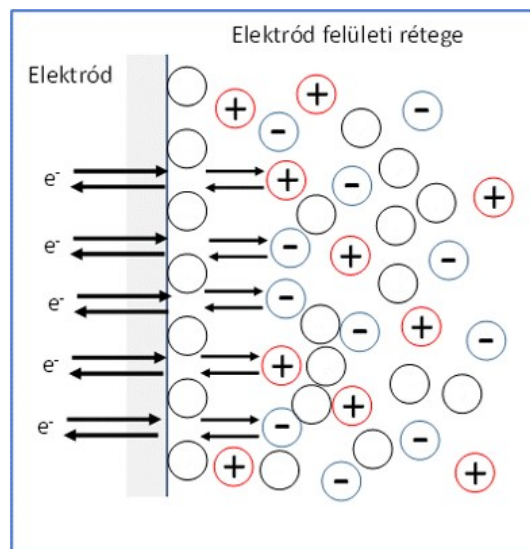
$$E_{\text{egyensúlyi}} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}, \quad (1)$$

ahol a_{Ox} és a_{Red} az oxidált és redukált forma aktivitása, E^0 a standard elektródpotenciál. E^0 helyett szokás használni a kinetikai vizsgálatokban az ún. formális standard elektródpotenciált, röviden formálpotenciált ($E^{0'}$) mely alapján

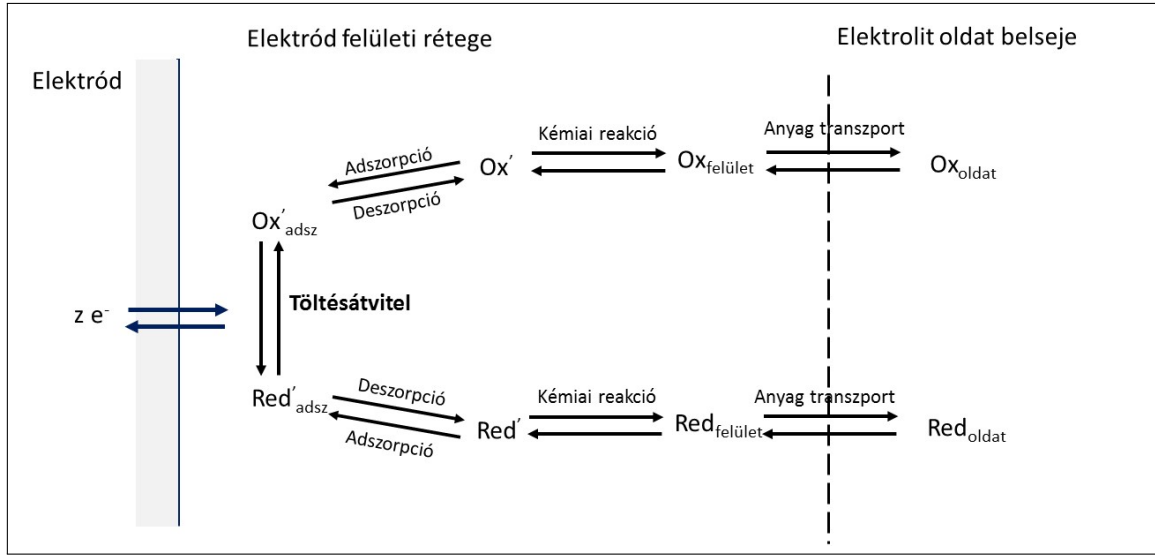
$$E_{\text{egyensúlyi}} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}, \quad (2)$$

ahol

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{ox}}}{\gamma_{\text{red}}}, \quad (3)$$



1. ábra. Ideálisan polarizálható elektród. Az üres körök az oldószer molekulákat reprezentálják.



2. ábra. Töltésátviteli folyamat lehetséges részlépései.

ahol γ_{ox} és γ_{red} az oxidált és redukált forma aktivitási koefficiense. Egy adott rendszernél (adott pH , ionerősség, stb.) $E^{0'}$ állandó és használható E^0 helyett. A formálpotenciál másik jelentése, hogy ezen a potenciálon $c_{\text{ox}} = c_{\text{red}}$ esetén az oxidációs és redukációs folyamatok sebessége megegyezik ($r_{\text{ox}} = r_{\text{red}}$), a rendszer egyensúlyban van, és a sebességi együtthatók is egyenlők $k_{\text{ox}} = k_{\text{red}} = k^0$. Bár kicsit helytelenül, de k^0 szokásos elnevezése standard sebességi állandó. Összességében a töltésátviteli folyamat sebessége (nettó áram) a következő egyenlettel írható le:

$$I = I_{\text{ox}} - I_{\text{red}} = A z F k^0 \left(c_{\text{red}}(0,t) \cdot \exp \left[\alpha \frac{zF}{RT} (E - E^{0'}) \right] - c_{\text{ox}}(0,t) \cdot \exp \left[-(1 - \alpha) \frac{zF}{RT} (E - E^{0'}) \right] \right), \quad (4)$$

ahol A az elektród felülete, α az ún. átlépési tényező (vagy szimmetriafaktor), amely a kiindulási és végállapot közötti átmeneti állapot (aktivált komplex) energetikai szimmetriáját mutatja a reakciókoordináta mentén. Teljesen szimmetrikus esetben $\alpha = 1/2$, szokásos értéke azonban $0,3 < \alpha < 0,7$. E az aktuális elektródpotenciál. Ez a Butler–Volmer egyenlet egy speciális alakja, ami kiemeli, hogy ha áram folyik át a rendszeren, ez a felületi koncentrációk ($c(0,t)$) változását kell, hogy okozza, azaz ezzel együtt a reakciósebességet, és így az áramot befolyásolja (a kígyó beleharap a farkába!). Ha ettől eltekintünk és viszonyítási állapotként nem a formálpotenciált, hanem az aktuális rendszerben az egyensúlyi elektródpotenciált tekintjük, akkor az időfüggetlen Butler–Volmer egyenlethez jutunk

$$I = I^0 \left(\exp \left[\alpha \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] - \exp \left[-(1 - \alpha) \frac{zF}{RT} (E - E_{\text{egyensúlyi}}) \right] \right), \quad (5)$$

ahol I^0 az ún. csereáram (az egyensúlyi elektródpotenciálon egyenlő nagyságú oxidációs és redukációs áram abszolút értéke). Belátható, hogy

$$I^0 = A z F k^0 c_{\text{ox}}^\alpha c_{\text{red}}^{1-\alpha}, \quad (6)$$

így I^0 arányos k^0 -val, vagyis mindkét paraméter használható a kinetikai leírásra, de ez utóbbi formalizmus elfedi az időfüggést!

Egy másik, a fázishatár közelében fellépő fontos időfüggő folyamat a komponensek anyagtranszportja a felületre, ill. a felületről, amely az elektrokémiai folyamattal párhuzamosan szintén változtatja $c_{\text{ox}}(0,t)$ és $c_{\text{red}}(0,t)$ értékét. Ha nincs konvekció (nem kevert az oldat, nem mozog az elektród) és migráció (pl. valamely nagy mennyiségű inert só hozzáadásával az oldatban a töltésátvitelt az a só biztosítja), akkor csak a diffúzióval kell számolnunk. Egy nagy felületű sík elektródhoz elegendően nagy térrészből ez egy egydimenziós, félvégtelen diffúziót jelent, melyre érvényes Fick II. törvénye:

$$\left(\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} \right)_x = D_{\text{ox}} \left(\frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial x^2} \right)_t \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial c_{\text{red}}}{\partial t} \right)_x = D_{\text{red}} \left(\frac{\partial^2 c_{\text{red}}}{\partial x^2} \right)_t, \quad (7)$$

ahol D_{ox} és D_{red} az oxidált és redukált forma diffúziós együtthatója, x a felülettől mért távolság és t az idő.

A rendszer teljes leírásához tehát még egy egyszerű $\text{Ox} + ze^- \rightleftharpoons \text{Red}$ folyamatnál is egy az elektrokémiai folyamatok okozta koncentrációváltozást és a transzportfolyamatokat együttesen leíró egyenletrendszer szükséges, amelynek általános megoldása nem létezik. Bizonyos speciális esetekre található numerikus / analitikus megoldás, ilyen pl. a potenciál ugrás, a lineáris, ill. ciklikus voltammetria technikája (kronoamperometria, az áram időfüggésének vizsgálata.)

1.2. Lineáris voltammetria

A lineáris voltammetriában (LSV, eredeti nevén *linear potential sweep chronoamperometry*, röviden *linear sweep voltammetry*) a munka (vizsgált) és egy referencia (összehasonlítási) elektród közötti potenciálkülönbséget időben lineárisan változtatjuk, s közben mérjük a munka és egy ellen elektród (segédelektrod) között folyó áramot. A szokásosan használt háromelektrodos rendszerben (3. ábra) egy speciális műszer, a potenciosztát „dolga”, hogy akkora áramot bocsásson át a munkaelektrodon, hogy egy egyensúlyban levő, így referenciaként használható elektródhoz képest a potenciálja a megadott érték legyen. Tehát az áram nem a referencia elektródon folyik (úgy nem lehetne egyensúlyban), hanem a munka- és az ellenelektrod között. Azaz mintha a potenciál és az árammérés két külön körben történne.

A lineáris voltammetriában a potenciálkülönbség (E , itt gerjesztő jel) időbeli változására az

$$E = E_{\text{ind}} + vt \quad (8)$$

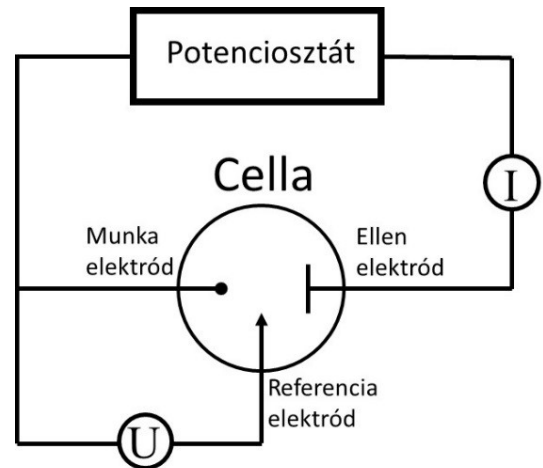
összefüggés érvényes, ahol E_{ind} a munkaelektrod kiindulási potenciálkülönbsége a referencia elektródhoz képest, t az idő és v a potenciálváltoztatás sebessége (*sweep rate*, *scan rate*). Az áramot az idő (és így a potenciálkülönbség) függvényében mérjük, majd a potenciálkülönbség függvényében ábrázoljuk (az áram – potenciál – idő háromdimenziós függvénynek egy metszetét ábrázoljuk).

Mivel az elektródpotenciált folyamatosan változtatjuk, még Faraday-folyamat mentes esetben is van „jel”, a kettősréteg (ld. 1. ábra) áttöltéséhez szükséges kapacitív áram (I_C , 4. ábra). Ha a kapacitás nem függ a potenciáltól, akkor

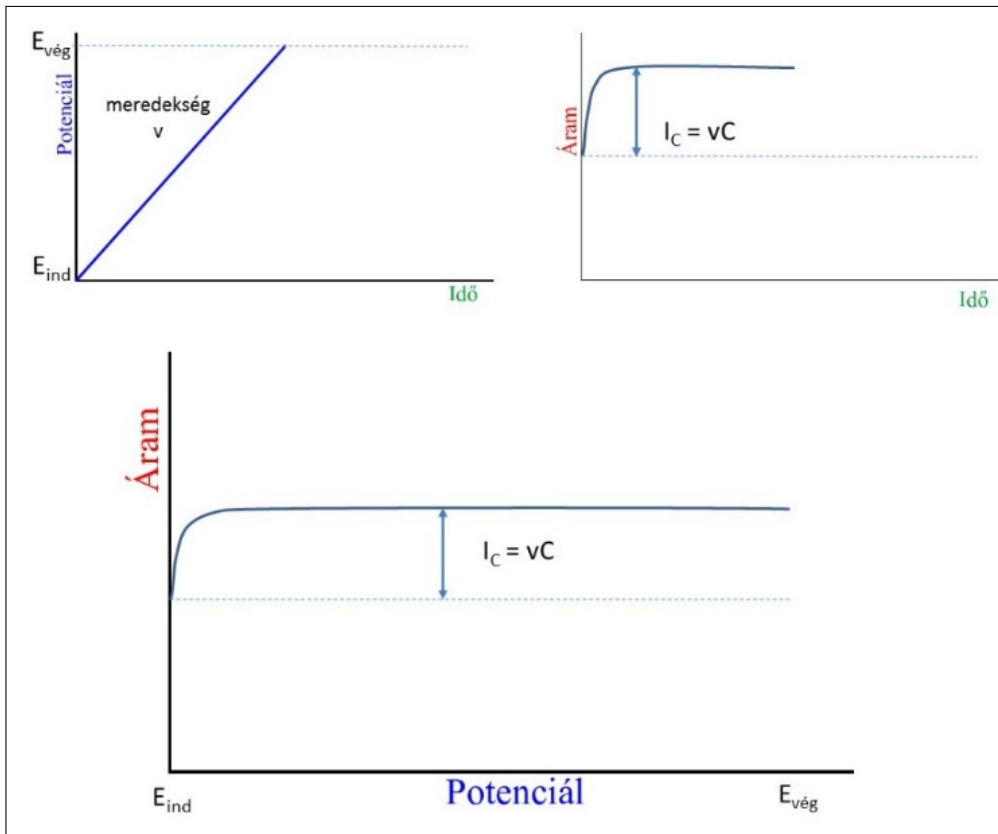
$$C = \frac{dQ}{dE} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dE}{dt}} = \frac{I_C}{v}, \quad (9)$$

ahol C a kettősréteg differenciális kapacitása, dQ a felület többlettöltés-változása és dE az elektródpotenciál (és így a fázishatár potenciál) változása. Ebből következően $I_C = vC$ (legalábbis egy rövid, tranziens idő után). Ha van Faraday-folyamat is a vizsgált potenciáltartományban, akkor az eredő áram $I = I_C + I_F$ lesz (5. ábra).

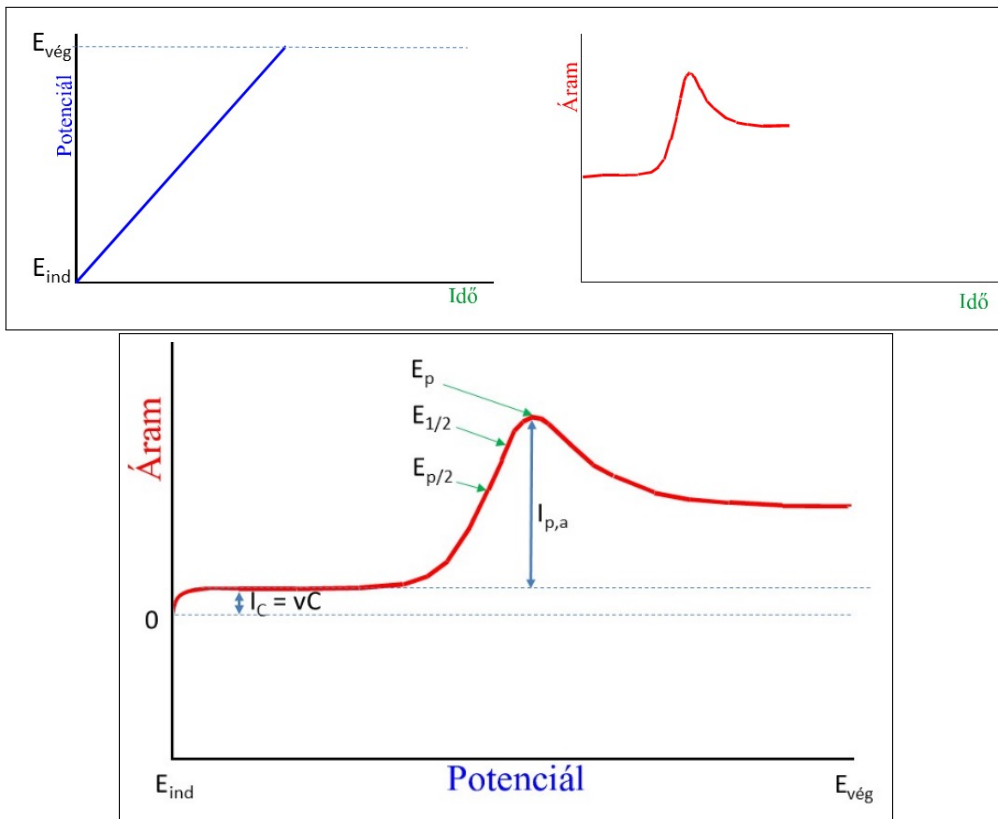
A voltammogram egyik jellemző paramétere a háttéráram. Ha egy olyan rendszerből indulunk ki, amelyben kezdetben csak Red van c_{red} koncentrációban, akkor az egyensúlyi elektródpotenciáltól elég távolról indulva Faraday-folyamat nincs, így tisztán kapacitív áramot mérünk, ami a potenciálváltoztatás sebességével egyenesen arányos nagyságú ($I_C = vC$, 5. ábra alsó részének bal oldala). A háttéráram potenciálváltoztatás sebességétől való függéséből a kettősréteg kapacitása becsülhető. Megfelelő potenciálkülönbségtől kezdve (*onset potential*) ehhez adódik hozzá az elektrokémiai reakcióhoz rendelhető Faraday-áram (5. ábra alsó része, balról jobbra haladva a vízszintes szakasztól való felhajlás). A voltammogram egyéb jellemző, a Faraday-folyamathoz rendelhető paraméterei a (háttérárammal korrigált) csúcáram, $I_{p,a}$, a csúcspotenciál, E_p , a



3. ábra. A három elektródos mérés elvi vázolata.



4. ábra. Ideálisan polarizálható elektród LSV válasza olyan potenciáltartományon, ahol nem történik Faraday folyamat, a mért áram teljes mértékben a kettősréteg elektromos áttöltéséhez rendelhető.



5. ábra. Tipikus LSV görbe egy Red \rightarrow Ox átalakulásnál, ahol a mért áram a kettősréteg áttöltéséhez és a Faraday folyamathoz rendelhető áram összege.

félcsúcsáramhoz tartozó, ún. félcsúcspotenciál, $E_{p/2}$, valamint az ún. féllépcső potenciál, $E_{1/2}$ (5. ábra). Ez utóbbi egy régi analitikai módszer, a polarográfia elnevezése. Egy ideális polarogramnál nem áramcsúcs, hanem áramlépcső alakul ki egy Faraday-folyamat esetén, s a lépcső felénél mért potenciál volt $E_{1/2}$. A mai használatban $E_{1/2}$ a formálpotenciál és a diffúziós együtthatók arányának függvénye:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_{\text{ox}}}{D_{\text{red}}} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

Ha $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}}$, akkor $E_{1/2} = E^{0'}$.

A voltammogramm alakját kvalitatíve tárgyalva látható, hogy a Faraday-folyamat megindulása után az áram a Butler–Volmer egyenlettel összhangban közel exponenciálisan növekedik (5. ábra alsó része). Az elektródpotenciált tovább növelve a töltésátviteli folyamat gyorsul, ami a reaktáns felületi koncentrációjának lecsökkenéséhez, majd teljes kiürüléséhez vezet. Ebben az esetben a $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ folyamat sebességét már nem a töltésátlépés sebessége határozza meg, hanem a reaktáns transzportja a felülethez. A későbbiekben (potenciálugrás esetén) leírtak alapján ez egy időben folyamatosan csökkenő áramhoz vezet a diffúziós réteg folyamatos vastagodása miatt.

Az elektrokémiában szokásos a voltammogramok jellege alapján három kategóriába sorolni a töltésátviteli folyamatokat, melyeket a továbbiakban részletezünk.

1.2.1. Reverzibilis töltésátviteli folyamat

Ekkor bármely időpillanatban érvényes a Nernst-egyenlet az elektródpotenciál és a felületi koncentrációk viszonyára:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}(0,t)}{c_{\text{red}}(0,t)}. \quad (11)$$

Furcsa módon az elektrokémiai reverzibilitás kinetikailag definiált, hiszen a (11) egyenlet csak akkor lehet igaz, ha a töltésátviteli folyamat sebessége végtelen (k^0 ill. I^0 végtelen, ideálisan nempolarizálható elektródok). Ehhez közelítenek a referenciaként használt elektródok, hiszen azok így mindig (közel) egyensúlyban lehetnek. Ilyen természetesen nincs, de bizonyos rendszerekben k^0 elegendően nagy ahhoz, hogy a diffúzió nagyságrendekkel kisebb sebességet jelentsen, így teljesen az legyen a sebességmeghatározó. Reverzibilis esetben a kinetikai egyenletrendszer numerikus megoldásával igazolható, hogy a háttérárammal korrigált csúcsáram (Randles – Sevcik egyenlet):

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} z^{3/2} A D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}} v^{1/2}. \quad (12)$$

A szorzótényező kiszámított értékéhez I Amperben, A cm^2 -ben, D cm^2/s -ban, c mol/ cm^3 -ben és v V/s-ban kell, hogy szerepeljen. A (12) egyenlet azt mutatja, hogy a csúcsáram négyzetgyökösen változik a potenciálváltoztatás sebességével, és az $I_p - v^{1/2}$ függvény meredeksége arányos $D^{1/2}$ -del ill. c-vel. Bármelyik ismeretében a másik meghatározható.

E_p nem függvénye a potenciálváltoztatás sebességének és az

$$E_p - E_{p/2} = 2,20 \frac{RT}{zF}, \quad (13)$$

egyenlettel írható le, ami a töltésszámváltozás meghatározására használható:

$$\frac{1}{2}(E_p + E_{p/2}) = E_{1/2} + 0,05 \frac{RT}{zF}, \quad (14)$$

ha $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}}$, akkor $E_{1/2} = E^{0'}$ (lsd. (10) egyenlet).

1.2.2. Kvázireverzibilis töltésátviteli folyamat

Ekkor a töltésátviteli folyamat sebessége összemérhető a diffúzió sebességével és egy kevert kinetika alakul ki. Jellemzője, hogy a csúcsáram nem változik a potenciálváltoztatás sebességével négyzetgyökösen, valamint a csúcspotenciál nem állandó. Mivel a csúcsáram nem lineáris függvénye a potenciálváltoztatás sebességének négyzetgyökének, a diffúziós koefficiens meghatározására ez a módszer nem alkalmas kvázireverzibilis folyamatok esetén.

1.2.3. Irreverzibilis töltésátviteli folyamat

Ha a töltésátviteli folyamat sebessége nagyon kicsi a diffúzióhoz képest, ill. ha a töltésátviteli folyamat irreverzibilis, azaz pl. az adott anyag oxidációja lehetséges az adott potenciáltartományban, de a redukciója nem. Ekkor a korrigált csúcsáram arányos a potenciálváltoztatás sebességének gyökével, de az arányossági tényező más, mint a reverzibilis esetben és függ a szimmetria tényezőtől is:

$$I_p = 0,4967 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \alpha^{1/2} z A D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}} v^{1/2}. \quad (15)$$

Ekkor a csúcspotenciál logaritmikusan változik a potenciálváltoztatás sebességével

$$E_p = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_{\text{red}}^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right],$$

ahonnan

$$E_p = \left\{ E^{0'} + \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_{\text{red}}^{1/2}}{k^0} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha F}{RT} \right) \right] \right\} + \frac{RT}{2\alpha F} \ln v. \quad (16)$$

A korrigált csúcsáram és a csúcspotenciál között a következő kapcsolat adható meg:

$$I_p = 0,227 \cdot z F A c_{\text{red}} k^0 \exp \left[\alpha \frac{F}{RT} (E_p - E^{0'}) \right],$$

vagyis a korrigált csúcsáram logaritmus az $(E_p - E^{0'})$ függvényében egyenest ad, amelyből α és k^0 számítható:

$$\ln I_p = \ln (0,227 \cdot z F A c_{\text{red}} k^0) + \frac{\alpha F}{RT} (E_p - E^{0'}). \quad (17)$$

α meghatározására használható a következő kapcsolat is:

$$E_p - E_{p/2} = 1,857 \frac{RT}{\alpha F}, \quad (18)$$

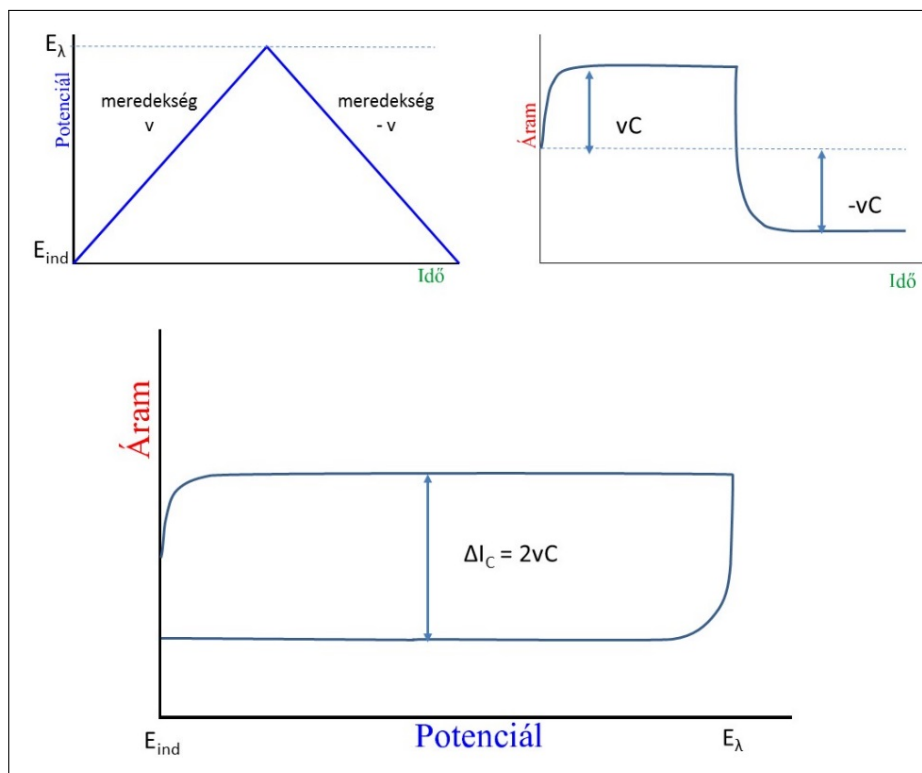
ahol $E_{p/2}$ a félcsúcsáramhoz tartozó elektródpotenciál.

1.3. Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetriában (CV, teljes eredeti neve *cyclic potential sweep chronoamperometry*, röviden *cyclic voltammetry*) a kiindulás hasonló, mint a lineáris voltammetriában, de egy vég potenciálkülönbség (E_λ) elérése után a potenciálváltoztatás sebessége negatívra vált, azaz megfordul a pásztázás (6. ábra):

$$E = E_{\text{ind}} + vt \quad (0 < t \leq \lambda), \quad \text{majd} \quad E = E_{\text{ind}} + 2v\lambda - vt \quad (t > \lambda). \quad (19)$$

A lineáris voltammetriához hasonlóan a munka- és referenciaelektród potenciálkülönbségének függvényében (így az idő függvényében is) ábrázoljuk az áramot (6. ábra). A ciklus ismételtető és kémiai reverzibilis folyamat esetén néhány ciklus után stacionárius állapot (időben már nem változó voltammogram)



6. ábra. Ciklikus voltammetria egy ideálisan polarizálható elektród esetén, ha a kettősréteg kapacitása nem függ az elektródpotenciáltól.

alakulhat ki. Mivel a munkaelektrod potenciálját folyamatosan változtatjuk, ezért töltésátviteli folyamat nélkül is mérhető áram, ami a munkaelektrod elektromos kettősrétegének feltöltésének / kisütésének kapacitív árama. Az LSV mérésnél leírtak alapján a ciklus első felében $I_C = vC$ (legalábbis egy rövid, tranzienst követően), és a ciklus második felében $I_C = -vC$ (a negatív előjel az ellentétes folyamatra, lsd. feltöltés \rightarrow kisütés utal). Ún. kapacitív hurok alakul ki (6. ábra alsó része), amelynek nagysága a potenciálváltoztatás sebességével egyenesen arányos és a kettősréteg kapacitásának meghatározására nyújt egy egyszerű lehetőséget:

$$\frac{\Delta I_C}{2v} = C. \quad (20)$$

Ha Faraday-folyamat is történhet a felületen egy adott potenciáltartományban, az eredő áram – az előbbiekhez hasonlóan – a kapacitív és a Faraday-áram összege lesz ($I = I_C + I_F$, 7. ábra). Ha olyan állapotból indulunk ki, hogy kezdetben csak Red volt jelen az oldatban, a ciklus első fele termel Ox-ot a felületen, és a ciklus második felében ezt az Ox-ot redukáljuk vissza a megfelelő potenciál tartományban.

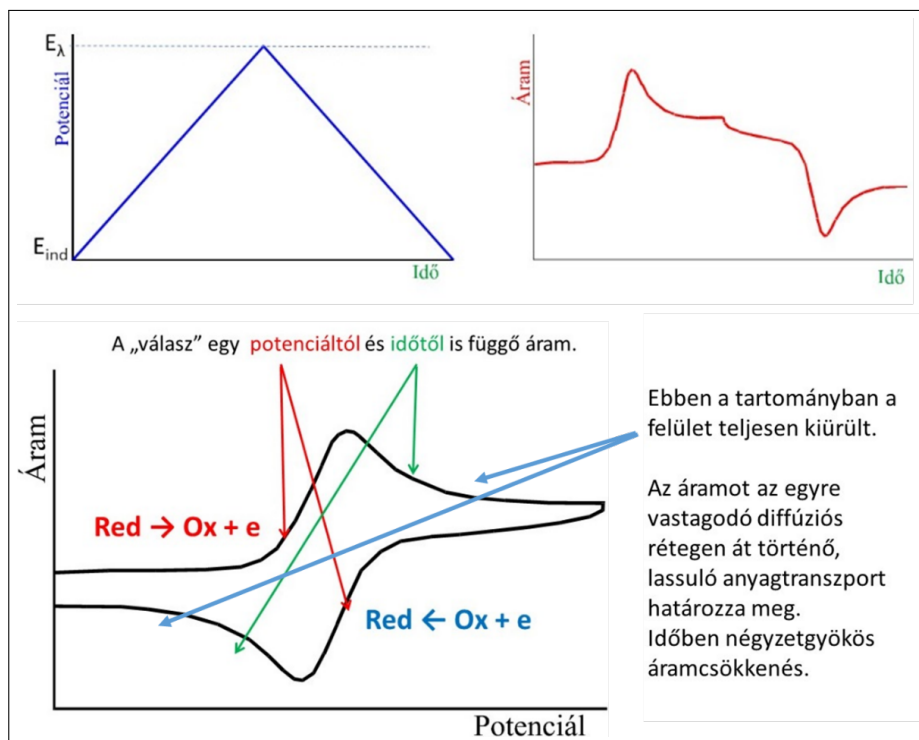
A voltammogram jellemző paraméterei az anódos és katódos (korrigált) csúcáram, $I_{p,a}$ és $I_{p,k}$, az anódos és katódos csúcspotenciál, $E_{p,a}$ és $E_{p,k}$, valamint a csúcspotenciálok különbsége, ΔE_p . A csúcáramok meghatározása jelen esetben sem az áram abszolút értékét jelenti a csúcznál, hanem a „háttéráram” (kapacitív áram és a lecsengő diffúziós határáram) és az aktuálisan mért csúcáram különbségét (lsd. 8. ábra). Ezzel szeparáljuk a tényleges oxidációs és redukációs folyamatokat a többi áramot jelentő folyamattól.

Az elektrokémiában szokásos a ciklikus voltammogramok jellege alapján három kategóriába sorolni a töltésátviteli folyamatokat, melyet a következőkben részletezünk.

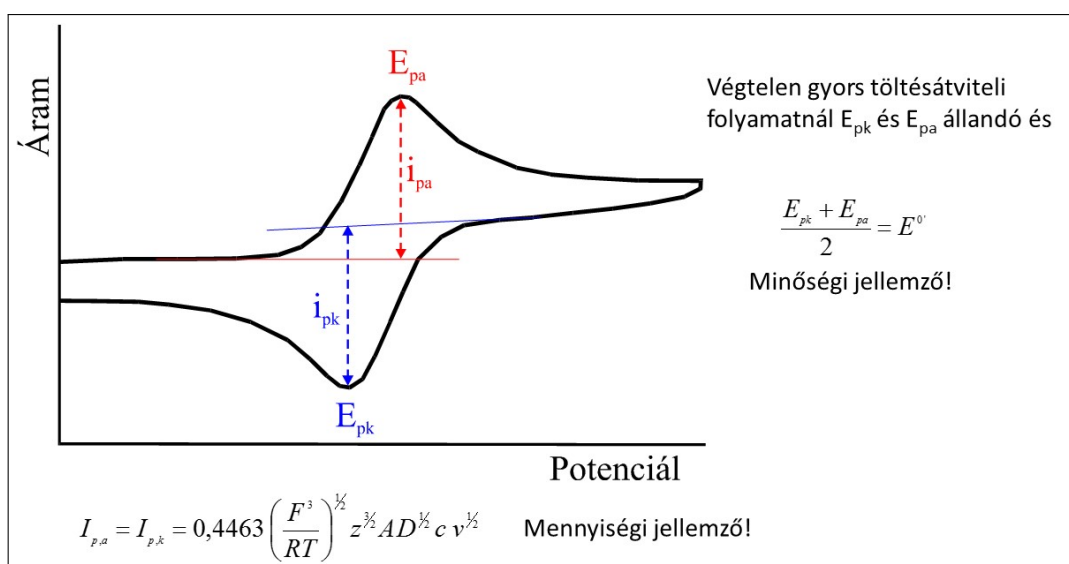
1.3.1. Reverzibilis töltésátviteli folyamat

Reverzibilis esetben a kinetikai egyenletrendszer numerikus megoldásával igazolható, hogy a korrigált csúcáramokra igaz, hogy

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} \right| = 1, \quad \text{és} \quad \frac{1}{2}(E_{p,a} + E_{p,k}) = E_{1/2}, \quad (21)$$



7. ábra. Ciklikus voltammetria, ha töltésátviteli folyamat is történik az elektródfelületen.



8. ábra. A ciklikus voltammogram jellemző paramétereit.

ahol ha $D_{ox} = D_{red}$, akkor $E_{1/2} = E^0$ (Isd. (10) egyenlet). $E_{p,a}$ és $E_{p,k}$ független a potenciálváltoztatás sebességétől és

$$\Delta E_p = 2,3 \frac{RT}{zF}, \quad (22)$$

amely felhasználható a töltésátvitel meghatározásához:

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} z^{3/2} AD^{1/2} c v^{1/2}. \quad (23)$$

A (23) egyenlet szigorúan csak akkor érvényes, ha az Ox és Red diffúziós együtthatója megegyezik (D). A szorzótényező kiszámított értékéhez I Amperben, A cm^2 -ben, D cm^2/s -ban, c mol/cm^3 -ben és v V/s -ban kell, hogy szerepeljen. A (23) egyenlet azt mutatja, hogy a csúcáram négyzetgyökösen változik a poten-

1. táblázat. A Nicholson-paraméter és a csúcsszeparáció kapcsolata.

Ψ	ΔE_p (mV)
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0,75	92
0,50	105
0,35	121
0,25	141
0,10	212

ciálváltoztatás sebességével és az $I_p - v^{1/2}$ függvény meredeksége arányos $D^{1/2}$ -del ill. c -vel. Bármelyik ismeretében a másik meghatározható.

1.3.2. Kvázireverzibilis töltésátviteli folyamat

A töltésátviteli folyamat sebessége összemérhető a diffúzió sebességével és egy kevert kinetika alakul ki. Jellemzője, hogy a korrigált csúcsáramok hányadosa nem szükségszerűen egy, nem változnak a potenciálváltoztatás sebességével négyzetgyökösen, valamint a csúcspotenciálok nem állandóak, ΔE_p a potenciálváltoztatás sebességének függvénye lesz. Mivel a csúcsáram nem lineáris függvénye a potenciálváltoztatás sebessége négyzetgyökének, a diffúziós koeficiens meghatározására ez a függés nem alkalmas. A diffúziós koeficiens meghatározására más kísérleti módszer szükséges. Viszont ha a diffúziós koeficiens ismert, akkor a töltésátviteli folyamat kinetikáját jellemezhetjük.

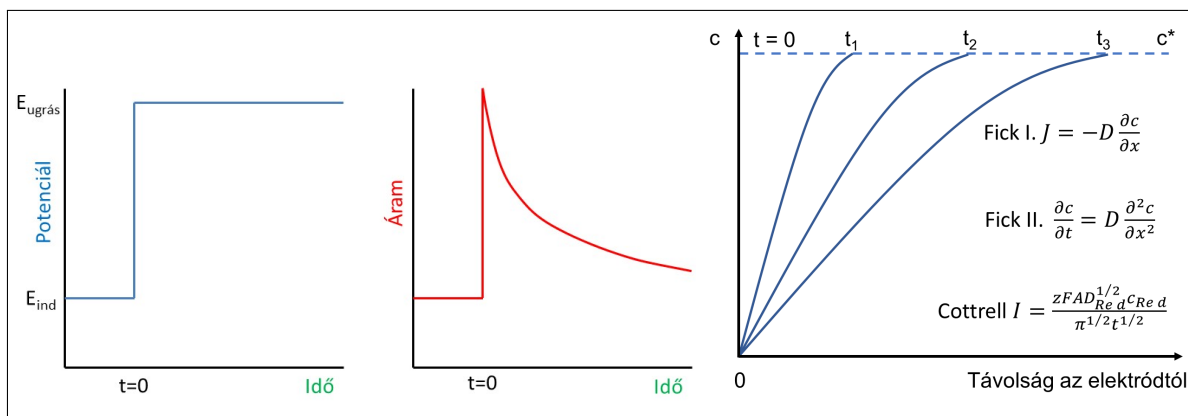
Az ún. Nicholson-paraméter (Ψ) a töltésátviteli folyamat és a diffúziós folyamat sebességének arányát adja:

$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}}\right)^{\alpha/2} k^0}{\left(\pi D_{\text{red}} \frac{zF}{RT} v\right)^{1/2}}, \text{ illetve ha } D_{\text{ox}} = D_{\text{red}} = D, \text{ akkor } \Psi = \frac{k^0}{\left(\pi D \frac{zF}{RT} v\right)^{1/2}}. \quad (24)$$

Ennek értéke a csúcsszeparációval (ΔE_p) meghatározott, numerikus módszerekkel a kettő közötti viszonyt az 1. táblázat szemlélteti. Ez lehetőséget ad a csúcskülönbségek mérésével Ψ , ebből pedig k^0 meghatározására, ha a többi paraméter ismert.

1.3.3. Irreverzibilis töltésátviteli folyamat

Ha a Nicholson-paraméter értéke nagyon kicsi, a töltésátviteli folyamat sebessége nagyon kicsi a diffúzióhoz képest, ill. ha a töltésátviteli folyamat irreverzibilis, azaz pl. oxidáció lehetséges az adott potenciál tartományban, de a redukció nem. Ekkor az LSV-nél elmondottak érvényesek, a ciklus másik felének nincs információ tartalma.



9. ábra. A potenciál ugrás módszere és az kialakuló koncentrációprofil.

1.4. Potenciál ugrás módszere, kronoamperometria

Mivel kvázireverzibilis esetben a korrigált csúcsáram nem lineáris függvénye a potenciálváltoztatás sebességére négyzetgyökének, a diffúziós koefficiens meghatározására nem alkalmas. Sokkal egyszerűbb módszer a potenciál lineáris (vagy ciklikus) változtatása helyett a potenciál ugrás technikája (*large potential step chronoamperometry*, vagy nagy potenciál ugrásos kronoamperometria). Ekkor egy (ideálisan) Faraday-folyamat mentes elektródpotenciál értékről akkorát „ugrunk” az elektródpotenciállal, hogy a töltésátviteli folyamat sebessége nagyon nagy legyen, így a reagáló anyag felületi koncentrációja gyakorlatilag azonnal nullává váljon. A további töltésátvitel sebességét így teljesen az anyagtranszport (a diffúzió) határozza meg, s ez az időben egyre vastagodó diffúziós rétegen keresztül egy egyre lassuló folyamatot jelent. Ennek következtében I csökken, mivel a reaktánsnak egyre messzebből kell a felületre jutnia (csökken a koncentrációprofil meredeksége, lsd. a 9. ábra jobb oldala). Ha a kiindulási állapotban csak Red van c_{red} koncentrációban, az ún. Cottrell-egyenlet a diffúziós határáram időfüggését mutatja:

$$I = \frac{zFAD_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}, \quad (25)$$

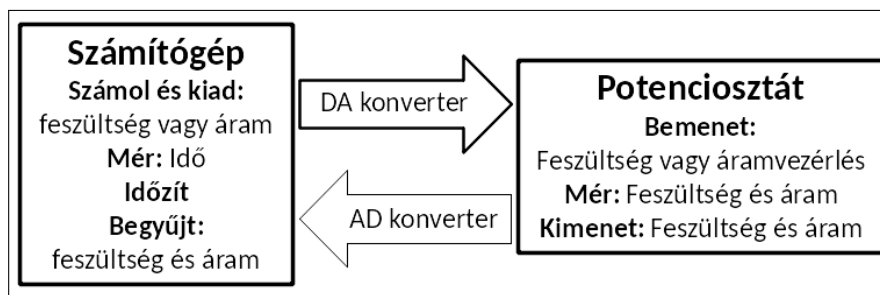
azaz az áram az idő négyzetgyökének reciprokával egyenes arányban változik és a meredekségből a többi paraméter ismeretében D kiszámítható. Meg kell jegyezni, hogy a potenciál ugrás után rövid ideig az áram egy kapacitív áram és egy Faraday-áram összege, hiszen szükséges az elektrokémiai kettősréteg áttöltése is a potenciál változásához. A kapacitív áram azonban exponenciálisan csökken az időben így gyorsan lecseng. Ezt követően a négyzetgyökös időfüggés tisztán mérhető (amíg a konvekció, esetlegesen a rendszer vibrációja nem zavarja meg a mérést).

1.5. Potenciál ugrás módszere, kronokulometria

Gyakran az árammérés „zajos”, mert tartalmaz olyan komponenseket, amelyek nem a Faraday-folyamathoz kapcsolódnak. Pl. a nagy potenciálugrás miatt túlvezérlődik a potenciosztát, és a túlvezérlődés lecsengése időbe telik. Elektromos méréseknél a környezet is zajforrás, pl. bárki elmegy a mérőrendszer mellett, az „zajt” okoz. Ezért általában az áram – idő függvény helyett az egyenletesebb lefutású töltés – idő függvényt vizsgáljuk (*chronocoulometry*, kronokulometria). A Cottrell-egyenlet integrálásával:

$$Q = \int_0^t I d\tau = \int_0^t \frac{zFAD_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}} d\tau = \frac{2zFAD_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}}{\pi^{1/2}} t^{1/2} + Q_0, \quad (26)$$

vagyis a diffúzió limitált Faraday-folyamat eredő töltése az idő négyzetgyökével egyenesen arányosan változik. Az additív tag (Q_0) a kettősréteg áttöltéséből adódó kapacitív áram integrálja és az esetlegesen a



10. ábra. Digitális vezérlés és adatgyűjtés elvi vázlata.

potenciál ugrás előtt a felületen adszorbeált többlet anyagmennyiség átalakulásából származó mennyiség:

$$Q_0 = Q_{\text{kettősréteg}} + zFA\Gamma, \quad (27)$$

ahol Γ a felületi anyagmennyiség többlet (az oldat tömbfázisú koncentrációjának megfelelő mennyiségtől eltérő mennyiségű többlet adszorbeált anyag). A mai gyakorlatban nem közvetlenül a töltést mérjük, hanem az áramot, de ennek numerikus integrálásával a töltés meghatározható.

1.6. Számítógép vezérelt potenciosztátok

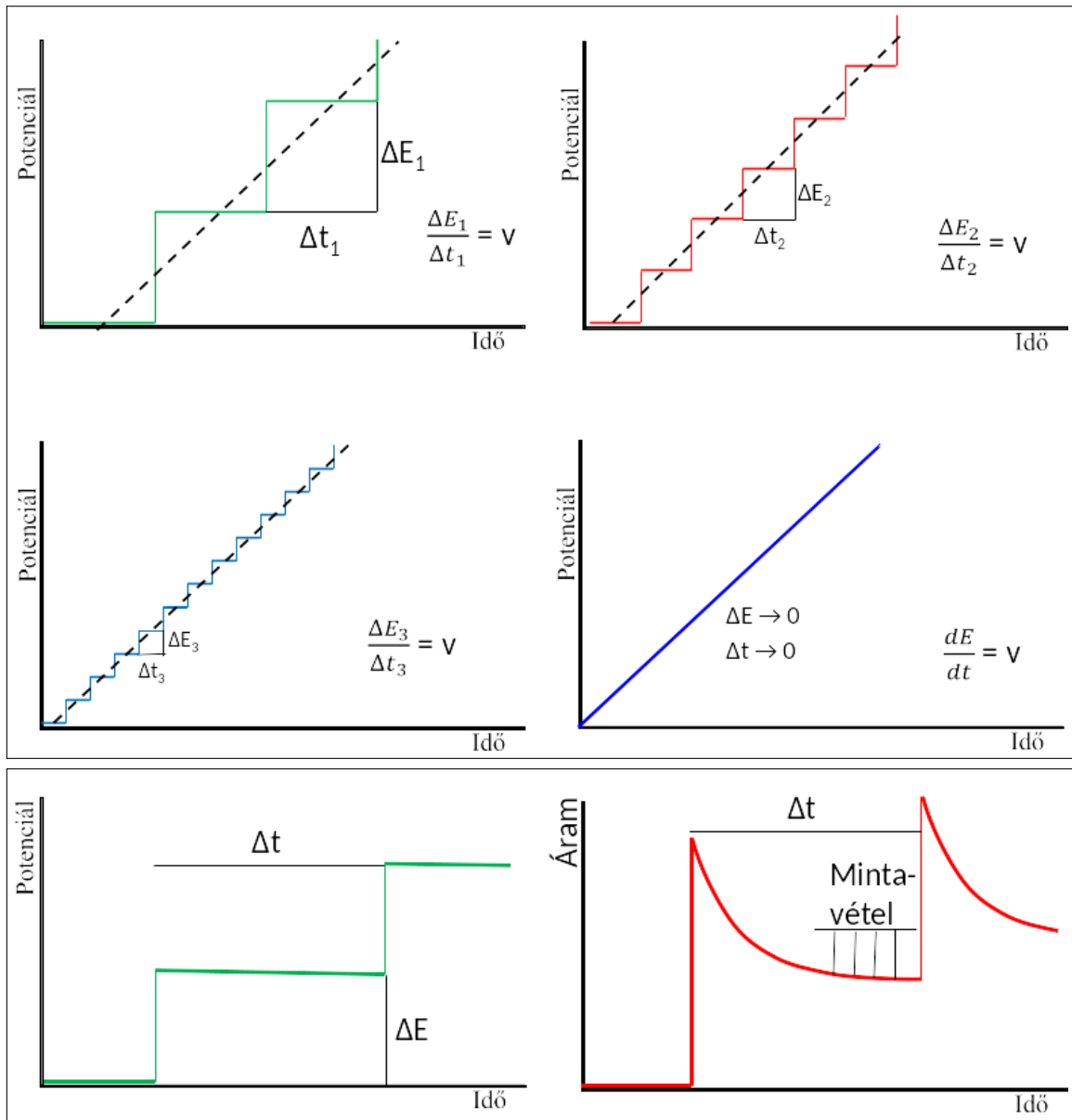
A mai potenciosztátok nagy része (hacsak nincs különleges kiegészítője) nem folytonos jelekkel dolgozik, hanem digitálisan vezérelt. Egy szabályozásra és adatgyűjtésre beállított számítógép ún. digitális-analóg (DA) konverteren keresztül küldi a vezérlő jeleket és egy analóg-digitális (AD) konverteren keresztül gyűjti a mért adatokat (Izd. 10. ábra).

Mindez azt jelenti technikailag, hogy a korábban vázolt lineáris, ill. ciklikus voltammetria potenciál–idő függése eltérő az analóg műszerekhez képest. A számítógép ütemezetten küldi ki a DA konverteren a potenciál(különbség) értékeket és olvassa vissza az AD konverteren az áram és potenciál értékeket. Azaz a tényleges potenciál–idő függvény egy lépcsőzetesen változó potenciálprofil (*staircase voltammetry*) jelent a lineáris függéshez képest (11. ábra felső panel). Az időlépcső értéke (Δt) nem lehet kisebb, mint a jelküldés és jel visszaolvasás idejének összege, így egy adott potenciálváltoztatási sebesség (v) esetén a potenciállépcső magassága sem lehet tetszőleges. Minimálisan $v \cdot \Delta t$ kell, hogy legyen. A „lépcsőmód” voltammetriában az áram követése sem folytonos, hanem a potenciál lépcső bizonyos szakaszában mintavételezés történik (általában több), és az értékük átlagolódik a jel zajosságának csökkentése érdekében (11. ábra alsó panel). Végül ez az érték kerül át a számítógépbe. Minél kisebbek és gyakoribbak a lépcsők, annál jobban közelíti a mérés a lineáris voltammetriát. Mindazonáltal ez a mérési módszer torzítja az elméleti bevezetőben ismertetett voltammogramok alakját és értékeit. Csak akkor használható, ha a torzítás nem számottevő, mint pl. ebben a kronoamperometriás gyakorlatban.

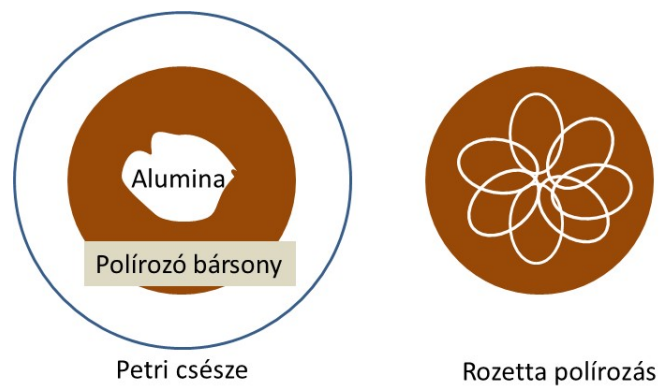
2. A gyakorlat kivitelezése

2.1. Az elektród előkészítés

A mérésekhez használandó Teflon foglalatoss, 3 mm átmérőjű arany (Au) és üvegszén (*glassy carbon*, GC) korongelektródokat meg kell polírozni! A polírozáshoz használjon γ -alumina polírport egy polírozó bárosnyonon, enyhén megnedvesítve desztillált vízzel! Az elektródot függőlegesen tartva körkörös és rozetta alakban kell mozgatni, hogy ne deformálódjon, torzuljon a sík felület (12. ábra)! A polírozás után (kb. 5 perc mindegyik elektróddal) az elektródokat meg kell tisztítani. Ultrahangos fürdőben rázassa le a rájuk tapadt polírport (kétszer 1 perc, vízcserevel) végül desztillált vízzel öblítse le!



11. ábra. Felső panel: Lépcsómód (staircase) voltammetria. Alsó panel: Potenciállépcső, az áram válasz és az áram „mintavétel” egy "staircase" voltammetriában.

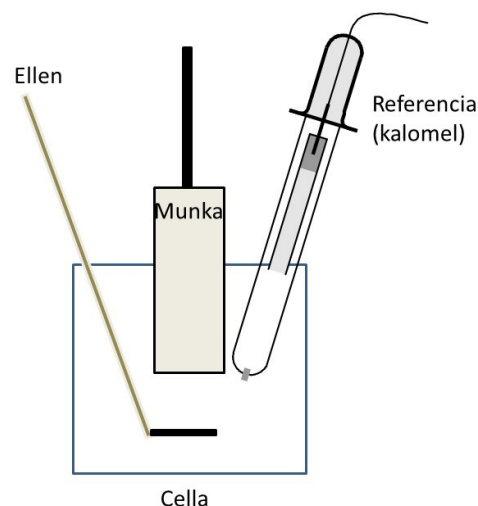


12. ábra. Polírozás.

2.2. A cella összeállítása

Egy alacsony 50 ml-es főzőpoharat használjon! A pohár közepébe helyezze a munkaelektrodot, mellé (alá) az ellenelektrodot és a másik oldalára a Luggin-kapillárist vagy magát a referencia elektrodot! Ha kapillárist használ, illessze bele a referencia elektrodot és egy fecskendő segítségével az oldalsó csonkon keresztül szívja fel az elektrolit oldatot a referencia elektrodhoz! Figyeljen arra, hogy a referencia elektrod gumi dugója rendesen tömítsen és az oldat ne folyjon le a mérés során, mert ha megszakad a cellával a kontaktus, a rendszer károsulhat! Csatlakoztassa a három elektrodot a potenciosztát megfelelő kivezetéseihez! A potenciosztát használati utasítását a gyakorlat felszerelése között találja meg.

Referencia elektrodként használjon 1 M KCl oldattal feltöltött kalomel elektrodot! (Normál Kalomel Elektrod, NKE, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{cc. Hg}_2\text{Cl}_2(\text{aq}) + 1 \text{ M KCl}$).



13. ábra. Elektrodok elrendezése.

2.3. Elektrokémiailag reverzibilis rendszer

Ha az oktató nem jelöl ki mást, készítsen 50 cm^3 , 5 mmol/dm^3 -es koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oldatot, amely tartalmaz 1 mol/dm^3 koncentrációjú KCl-ot is!

Ha az oktató nem jelöl ki mást, vegye fel az 5 mmol/dm^3 -es koncentrációjú $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oldatban Au-elektrodon a ciklikus voltammogramokat $-50 \text{ mV} - +450 \text{ mV}$ potenciáltartományban 320, 160, 80, 40, 20, 10, 5 mV/s-os potenciálváltoztatási sebességgel! Elegendő 1 ciklust felvenni. Az áramtartomány $\pm 200 \mu\text{A}$ (vagy NOVA vezérlőprogrammal automatikus). A potenciálváltoztatás léptéke 1 mV. Az egyes mérések után kevergetéssel homogenizálja az oldatot az elektrod körül, és várjon kb. egy percet, amíg az oldat mozgása megáll! (Ha az Autolab potenciosztátot használja NOVA vezérlőprogrammal, a paraméterek a megfelelő „Eljárásban” be vannak állítva, csak a potenciálváltoztatási sebességet kell megadni az egyes mérések előtt!)

Csináljon egy potenciálugrások mérését is -50 mV potenciálról $+450 \text{ mV}$ potenciálra ugorva! A potenciálállépcső előpolarizációja 60 s, a lépcső ideje 10 s legyen! Az áramtartomány $\pm 200 \mu\text{A}$ (vagy automatikus). (Ha az Autolab potenciosztátot használja NOVA vezérlőprogrammal, a paraméterek a megfelelő „Eljárásban” be vannak állítva.)

2.4. Elektrokémiailag kvázireverzibilis rendszer

Ha az oktató nem jelöl ki mást, használja az előző összeállítást és oldatot, csak a munkaelektrodot kell kicserélni! Ha az oktató nem jelöl ki mást, vegye fel GC-elektrodon a ciklikus voltammogramokat $-50 \text{ mV} - +450 \text{ mV}$ potenciáltartományban az előző mérésekkel megegyező módon a potenciálugrásokos mérés kivételével, melyre itt nincs szükség.

2.5. Irreverzibilis rendszer

Ha az oktató nem jelöl ki mást, készítsen 50 cm^3 , 5 mmol/dm^3 -es koncentrációjú L-aszkorbinsav oldatot, amely tartalmaz 1 mol/dm^3 koncentrációjú KCl-ot is!

Vegye fel Au-elektrodon a ciklikus voltammogramokat $-100 \text{ mV} - +500 \text{ mV}$ potenciáltartományban 160, 80, 40, 20, 10, 5 mV/s-os potenciálváltoztatási sebességgel! Az elvégzendő kísérlet egyéb paraméterei az előzőekkel azonosak, de az elektrodot újra kell polírozni a mérés előtt!

Továbbá végezzen egy potenciálugrásokos mérését is -100 mV potenciálról $+500 \text{ mV}$ potenciálra ugorva! A kísérlet egyéb paraméterei megegyeznek a korábbi potenciálugrásokos mérésével.

3. Mérési adatok kiértékelés

3.1. Elektrokémiaailag reverzibilis rendszer

- Ábrázolja egy közös ábrán a voltammogramokat! Ehhez lehet használni a NOVA mérőprogramot is, de meg lehet csinálni az adatok Excel exportálása után Excel-ben is. Ezt javasoljuk a további adatfeldolgozás miatt! Az adatátvitel részleteit lásd a Mérések Kiértékelése mellékletben!
- A mérési adatokat foglalja össze a 2. táblázatnak megfelelően az Au / $K_4[Fe(CN)_6]$ rendszer ciklikus voltammogramjainak kiértékeléséhez!

2. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

v (V/s)	$I_{p,a,mért}$ (A)	$I_{p,k,mért}$ (A)	$I_{p,a,háttér}$ (A)	$I_{p,k,háttér}$ (A)	$I_{p,a}$ (A)	$I_{p,k}$ (A)	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,k}$ (V)	ΔE_p (V)

A háttéráramok csúcspotenciálhoz tartozó értékeinek meghatározásához illesszen egyeneseket a 8. ábra szerint a ciklus kezdő és fordulás utáni kezdeti szakaszára ha Excel-t használ, ill. egyszerűen importálja a keresett paramétereket a NOVA *Peak search* (csúskeresés) programból. A második esetben a táblázatot célszerűen alakítsa át pl. a 3. táblázat mintájára.

3. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása NOVA-ból importálás esetén.

v (V/s)	$I_{p,a}$ (A)	$I_{p,k}$ (A)	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,k}$ (V)	ΔE_p (V)

- A kis potenciálváltoztatási sebességű ciklikus voltammogramok csúcspotenciáljainak különbsége (ΔE_p) alapján becsülje meg a $K_4[Fe(CN)_6]$ esetén a töltésszámváltozás (z) értékét a (22) egyenlet alapján.
- Ennek ismeretében a potenciál ugrás módszerével határozza meg a $K_4[Fe(CN)_6]$ diffúziós együtthatóját az adott körülmények között (Cottrell-egyenlet; lineáris illesztés, ahol alkalmazható, ill. az integrált egyenlet lineáris illesztése, ahol alkalmazható, (25) és (26) egyenletek)! Az integrálást elvégezheti a NOVA *Integrate* programban is, majd importálhatja Excelbe az ábrázolás és kiértékelés céljából!
- Készítse el az $I_p - v^{1/2}$ diagramot és ebből is határozza meg a diffúziós együtthatót a lineáris tartomány értékeiből ((23) egyenlet)!
- $E_{p,a}$ és $E_{p,k}$ ismeretében határozza meg a formálpotenciált ((21) egyenlet!) Hasonlítsa össze a $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$ redoxi rendszer irodalmi standard potenciál értékével, és értelmezze az eltérés okait!
- Ha $\Delta E_p > 60 - 65$ mV (azaz kvázireverzibilis a viselkedés), akkor a Nicholson-paraméter alapján becsülje meg k^0 értékét ((24) egyenlet)! A Nicholson-paraméter értékeit az 1. táblázat adatai alapján készített $\Delta E_p - \lg \Psi$ ábra segítségével határozza meg! Illesszen polinomot a táblázatban megadott összes értéket felhasználva (lásd Függelék: polinom illesztése, LIN.ILL függvény használata), majd a függvény segítségével számolja a megfelelő ΔE_p -hez tartozó Nicholson-paramétert!

3.2. Elektrokémiaailag kvázireverzibilis rendszer

- Ábrázolja egy közös ábrán a voltammogramokat!

- A mérési adatokat foglalja össze a 2. vagy a 3. táblázatnak megfelelően (az adatkezelés módjától függően) a GC / K₄[Fe(CN)₆] rendszer ciklikus voltammogramjainak kiértékeléséhez!
- Készítse el az I_p – v^{1/2}, az E_p – v^{1/2}, ill. a ΔE_p – v^{1/2} diagramokat! Milyen potenciálváltoztatási sebesség tartományban teljesül az elektrokémiai reverzibilitás?
- Ahol nem, ott z és D (előzőleg meghatározott értékei) ismeretében határozza meg k⁰ értékét a Nicholson-módszer alapján! Értelmezze az eltéréseket az Au-elektrodon mértekkel szemben!

3.3. Irreverzibilis rendszer

- Ábrázolja egy közös ábrán a voltammogramokat!
- A voltammogramok Faraday-folyamat mentes részének áramaiból becsülje meg a kapacitív áramok értékét! Ehhez a –100 mV – 0 mV-os tartományban (ahol az L-aszkorbinsav oxidációja látszólag még nem indult meg és más Faraday-folyamat sem tapasztalható, azaz a voltammogram kb. vízszintes) olvassa le az anódos és katódos áramok értékét! *Ha a jel zajos, átlagoljon!* Ábrázolja a ΔI_C = I_{C,a} – I_{C,k} értékeket a potenciálváltoztatás sebességének (v) függvényében és határozza meg a kapacitást a (20) egyenlet alkalmazásával. Értelmezze a kapacitás értékét annak megfelelően, hogy irodalmi adatok szerint egy teljesen sima, inert elektród jellemző kapacitása 20 μF/cm²! Mekkora a vizsgált elektród tényleges felületének aránya a geometriai felülethez képest (mekkora az ún. érdességi tényező)?
- Készítse el a 4. vagy az 5. táblázatot az adatkezelés módjának megfelelően! Az (E_p – E_{p/2}) értékek átlagából határozza meg a szimmetriafaktor értékét ((18) egyenlet)!

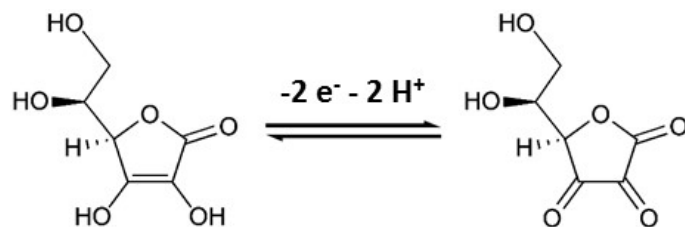
4. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

v (V/s)	I _{p,a,mért} (A)	I _{p,a,háttér} (A)	I _{p,a} (A)	E _{p,a} (V)	E _{p/2} (V)

5. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása NOVA-ból importálás esetén.

v (V/s)	I _p (A)	E _p (V)	E _{p/2} (V)

- A potenciál ugrás módszerével határozza meg az L-aszkorbinsav diffúziós együtthatóját az adott körülmények között (Cottrell-egyenlet, lineáris illesztés, ahol alkalmazható; ill. az integrált egyenlet lineáris illesztése, ahol alkalmazható, (25) és (26) egyenletek)! Az integrálást elvégezheti a NOVA programban is, és utána importálhatja Excelbe az ábrázolás és kiértékelés céljából! Ehhez a lépéshez tudni kell, hogy az adott körülmények között az L-aszkorbinsav oxidációja dehidro-L-aszkorbinsavat eredményez (ld. 14. ábra), azaz a nettó elektronszám változás kettő. A mérési eredményekből ez az adat nem meghatározható. A folyamat tehát összetett, nem elemi töltésátvitel, hanem egy Elektrokémia – Kémiai – Elektrokémiai – Kémiai (ECEC) mechanizmus (2. ábra). Csak azért alkalmazhatók az elemi töltésátviteli folyamatokra levezetett összefüggések, mert az első lépés a leglassabb (a sebességmeghatározó).



14. ábra. L-aszorbinsav oxidációja.

- Ábrázolja az $I_p - v^{1/2}$ függvényt és a lineáris szakaszból α és z ismeretében határozza meg a diffúziós együtthatót ((15) egyenlet)! Értelmezze az eltérést, ill. azonosságot az előző pontban elvégzett feladat eredményével!
- Ábrázolja az $E_p - \ln v$ kapcsolatot és a meredekségéből határozza meg a szimmetriafaktort ((16) egyenlet)! Értelmezze az eltérést, ill. azonosságot az irreverzibilis rendszer harmadik pontjában elvégzett feladat eredményével!
- Ábrázolja az $\ln I_p - (E_p - E^0)$ kapcsolatot és a tengelymetszetéből határozza meg k^0 értékét ((17) egyenlet)! Ehhez tudni kell, hogy az adott körülmények között (ionerősség, pH, referencia elektród) a formálpotenciál értéke 0,210 V. A mérési eredményekből ez az adat nem meghatározható.

4. Összefoglalás

Eredményeit foglalja össze a 6. táblázatnak megfelelően!

6. táblázat. A mérési eredmények összefoglalása.

Eredmények	Vizsgált rendszer		
	Au/[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	GC/[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Au/L-aszorbinsav
z			
E^0 (V)			
k^0 (cm/s)			
D (átlag) (cm ² /s)			
α (átlag)			
C (μ F)			
Érdesség			

Ellenőrző kérdések (1. hét)

1. Mi az elektródpotenciál, a standard elektródpotenciál és a formálpotenciál?
2. Mik az ideálisan polarizálható és az ideálisan nempolarizálható elektródok?
3. Milyen részfolyamatokat kell figyelembe venni egy töltésátviteli folyamat kinetikájában?
4. Hogy definiáljuk a heterogén reakciók reakciósebességét?
5. Az elektrokémiai töltésátviteli folyamatok sebessége hogy fejezhető ki a mérhető árammal?
6. Hogy változik a töltésátviteli folyamatok sebessége az elektródpotenciállal?

7. Írja fel a Nernst-egyenletet egy elemi Red – Ox átalakulásra!
8. Milyen jellemző paraméterei vannak egy lineáris voltammogramnak?
9. Milyen jellemző paraméterei vannak egy ciklikus voltammogramnak?
10. Mi a lényege a potenciál ugrásos technikának és milyen adatok származtathatók a mérésekből?
11. Mit értünk elektrokémiailag reverzibilis, kvázireverzibilis és irreverzibilis rendszeren?

Ellenőrző kérdések (2. hét)

1. Mi a szimmetriafaktor és mi a standard sebességi együttható?
2. Egy elektrokémiailag reverzibilis folyamatban hogyan határozná meg a formálpotenciált, a szimmetriafaktort és a standard sebességi együtthatót?
3. Egy elektrokémiailag kvázireverzibilis folyamatban hogyan határozná meg a formálpotenciált, a szimmetriafaktort és a standard sebességi együtthatót?
4. Egy elektrokémiailag irreverzibilis folyamatban hogyan határozná meg a formálpotenciált, a szimmetriafaktort és a standard sebességi együtthatót?
5. Milyen módszerekkel határozhatja meg elektroaktív részecskék diffúziós együtthatóját?
6. Hogyan és miért változik a formálpotenciál az oldat összetételének változtatásával?
7. Egy elektrokémiailag reverzibilis folyamatban hogyan változik a csúcsáram a potenciálváltoztatás sebességének függvényében? Mi a reverzibilitás feltétele?
8. Egy elektrokémiailag irreverzibilis folyamatban hogyan változik a csúcsáram a potenciálváltoztatás sebességének függvényében? Mi az irreverzibilitás feltétele?
9. Mi az elektródkapacitás és hogyan becsülné meg az értékét?
10. A töltésátviteli folyamat reakciósebessége a geometriai vagy a tényleges felület függvénye? Mi a különbség a kettő között?
11. Miért irreverzibilis az L-askorbinsav oxidációja?